

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 814 098 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 8/04**

(21) Anmeldenummer: 97109943.7

(22) Anmeldetag: 18.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: 19.06.1996 DE 19624485
21.06.1996 DE 19624835

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• Rühl, Thomas, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
• Breitscheidel, Boris, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
• Henkelmann, Jochen, Dr.
68165 Mannheim (DE)
• Henne, Andreas, Dr.
67433 Neustadt (DE)

- Lebkücher, Rolf, Dr.
68165 Mannheim (DE)
- Knoll, Konrad, Dr.
67069 Ludwigshafen (DE)
- Weiguny, Sabine, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
- Nägele, Paul
67166 Otterstadt (DE)
- Gausepohl, Hermann, Dr.
67112 Mutterstadt (DE)
- Niessner, Norbert, Dr.
67159 Friedelsheim (DE)

(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler
& Partner
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(54) Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines geträgerten Rutheniumkatalysators

(57) Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert, sowie den Katalysator an sich.

EP 0 814 098 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall/e Ruthenium und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Metall/e aus der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthält, aufgebracht auf einem porösen Träger, umfaßt.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei vorzugsweise zusätzlich zur mindestens einen Hydroxylgruppe mindestens eine, gegebenenfalls substituierte, C₁₋₁₀-Alkylgruppe und/oder mindestens eine C₁₋₁₀-Alkoxygruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Des weiteren werden Monoalkyl-substituierte Phenole im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt.

Die ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen werden dabei in Gegenwart des hierin beschriebenen Katalysators vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert, wobei die Hydroxylgruppe erhalten bleibt.

Cycloaliphatische Alkohole, insbesondere Alkylcyclohexanole, sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung verschiedener Duftstoffe, Arzneimittel und anderer organischer Feinchemikalien. Durch katalytische Hydrierung der entsprechenden aromatischen Vorläufer sind die obigen cycloaliphatischen Alkohole bequem zugänglich.

Das Verfahren, Alkylcyclohexanole durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole herzustellen, ist bekannt. Die Hydrierung von Alkylphenolen zu den entsprechenden Alkylcyclohexanolen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere auf Trägern aufgetragenen Katalysatoren, ist vielfach beschrieben.

Als Katalysatoren werden beispielsweise metallisches Rhodium, Rhodium-Platin-, Rhodium-Ruthenium-Legierungen sowie Ruthenium, Palladium oder Nickel auf Katalysatorträgern verwendet. Als Katalysatorträger werden Kohlenstoff, Bariumcarbonat und insbesondere Aluminiumoxid eingesetzt.

In der PL 137 526 ist die Hydrierung von p-tert.-Butylphenol zu p-tert.-Butylcyclohexanol unter Verwendung eines Nickel-Katalysators beschrieben.

In der DE-A-34 01 343 und der EP 0 141 054 ist ein Verfahren zur Herstellung von 2- und 4-tert.-Butylcyclohexanol aus 2- und 4-tert.-Butylphenol durch katalytische Hydrierung beschrieben. Die Hydrierung wird zweistufig ausgeführt, wobei in der ersten Stufe ein Palladium-Katalysator auf einem Al₂O₃-Träger und in der zweiten Stufe ein Ruthenium-Katalysator auf einem Al₂O₃-Träger verwendet wird. Der Metallgehalt auf dem Träger beträgt dabei 0,1 bis 5 Gew.-%. Die Träger sind nicht weiter spezifiziert. Es wird bei einem Druck von 300 bar unter Produktrückführung gearbeitet, und es werden vorzugsweise die cis-tert.-Butylphenole erhalten, wobei 0,1 bis 0,5 % Nebenprodukte anfallen.

Die US 2,927,127 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von p-tert.-Butylcyclohexanol und Estern davon durch katalytische Hydrierung von p-tert.-Butylphenol. Als Katalysatoren werden 5 % Rhodium auf Kohlenstoff, 5 % Palladium auf Bariumcarbonat und 5 % Ruthenium auf Kohlenstoff verwendet. Bei der Verwendung von Ruthenium auf Kohlenstoff wurde mit einem Druck von 70 bis 120 bar und einer Temperatur von 74 bis 93°C gearbeitet. Als Hydrierungsprodukt wurden 66% cis-Isomer erhalten.

In der DE-A-29 09 663 ist ein Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole beschrieben. Als Katalysator wurde Ruthenium auf einem Al₂O₃-Träger verwendet. Es wurde bei Drücken von 40, 60 oder 80 bar gearbeitet. Als Produkt wurden überwiegend cis-Alkylcyclohexanole erhalten, wobei als Nebenprodukt 0,1 bis 1 % Alkylbenzole anfielen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei vorzugsweise zusätzlich zur mindestens einen Aminogruppe mindestens eine, ggf. substituierte, C₁₋₁₀-Alkylgruppe und/oder mindestens eine C₁₋₁₀-Alkoxygruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Insbesondere bevorzugt werden Monoalkyl-substituierte Amine eingesetzt.

Die ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen werden dabei in Gegenwart des hierin beschriebenen Katalysators vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert, wobei die Aminogruppe erhalten bleibt.

Cycloaliphatische Amine, insbesondere gegebenenfalls substituierte Cyclohexylamine und Dicyclohexylamine, finden Verwendung zur Herstellung von Alterungsschutzmitteln für Kautschuke und Kunststoffe, als Korrosionsschutzmittel sowie als Vorprodukte für Pflanzenschutzmittel und Textilhilfsmittel. Cycloaliphatische Diamine werden zudem bei der Herstellung von Polyamid- und Polyurethanharzen eingesetzt und finden weiterhin Verwendung als Härter für Epoxidharze.

Es ist bekannt, cycloaliphatische Amine durch katalytische Hydrierung der entsprechenden ein- oder mehrkernigen aromatischen Amine herzustellen. Die Hydrierung von aromatischen Aminen zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere auf Trägern aufgetragenen Katalysatoren, ist vielfach beschrieben.

Als Katalysatoren werden beispielsweise Raney-Kobalt mit basischen Zusätzen (JP 43/3180), Nickel-Katalysatoren (US 4,914,239, DE 80 55 18), Rhodium-Katalysatoren (BE 73 93 76, JP 70 19 901, JP 72 35 424), sowie Palladi-

umkatalysatoren (US 3,520,928, EP 501 265, EP 53 818, JP 59/196 843) verwendet. In der Mehrzahl werden jedoch rutheniumhaltige Katalysatoren eingesetzt.

Aus der DE 21 32 547 ist ein Verfahren zur Hydrierung ein- oder mehrkerniger aromatischer Diamine zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen bekannt, das in Gegenwart eines suspendierten Rutheniumkatalysators ausgeführt wird.

In der EP 67 058 ist ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylamin durch katalytische Hydrierung des entsprechenden aromatischen Amins beschrieben. Als Katalysator wird Rutheniummetall in einer fein verteilten Form auf aktivierten Aluminiumpellets verwendet. Nach vier Rückführungen begann der Katalysator seine Wirksamkeit zu verlieren.

Die EP 324 984 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin durch Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin unter Verwendung eines Ruthenium und Palladium auf einem Träger enthaltenden Katalysators, der darüber hinaus eine alkalisch reagierende Alkalimetallverbindung als Modifizierungsmittel enthält. Ein prinzipiell ähnliches Verfahren ist in der EP 501 265 beschrieben, wobei dort der Katalysator als Modifizierungsmittel Niobsäure, Tantalsäure oder ein Gemisch beider enthält.

In der US 2,606,925 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Aminocyclohexyl-Verbindung durch Hydrieren einer entsprechenden aromatischen Verbindung beschrieben, wobei ein Rutheniumkatalysator, dessen aktive katalytische Komponente ausgewählt wird unter elementarem Ruthenium, Rutheniumoxiden, Rutheniumsalzen, in denen das Ruthenium im Anion oder im Kation vorhanden ist. Wie die Beispiele dieses Verfahrens zeigen, wird auch dort der Katalysator in einer getrennten Stufe hergestellt und getrocknet und nach längerer Trocknungszeit in das Reaktionsgefäß eingebracht.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylamin wird in der US 2,822,392 beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk dieser Patentschrift auf die Verwendung eines speziellen Reaktors, in dem das Anilin und der Wasserstoff als Ausgangsprodukte im Gegenstrom miteinander zur Umsetzung gebracht werden, gerichtet ist.

Die US 3,636,108 und US 3,697,449 betreffen die katalytische Hydrierung aromatischer, Stickstoff enthaltender Verbindung unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators, der zusätzlich eine Alkalimetallverbindung als Modifizierungsmittel umfaßt.

Allen oben beschriebenen Verfahren gemeinsam ist die Verwendung von mesoporösen Trägern mit BET-Oberflächen, die typischerweise zwischen 50 und über 1000 m²/g liegen, um eine hohe Aktivität des Katalysators zu erzielen.

Ferner hat es sich, insbesondere bei der Hydrierung mit einem rhodiumhaltigen Katalysator, neben dem hohen Preis für den Katalysator, als nachteilig erwiesen, daß bei diesen Umsetzungen nicht selten größere Mengen an Alkylbenzolen sowie weiteren, nicht identifizierbaren Verbindungen, die bei der Hydrierung als Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte gebildet werden, auftreten. Diese Nebenprodukte erschweren die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes insbesondere dann, wenn z.B. Alkylcyclohexanole als Duftstoffe bzw. zur Herstellung von Duftstoffen verwendet werden sollen. Ferner nimmt die Aktivität vieler der in den oben beschriebenen Verfahren verwendete Katalysatoren rasch ab, und zwar insbesondere dann, wenn die Hydrierung zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Reaktionstemperaturen durchgeführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren mit hydrierbaren Gruppen, vorzugsweise mit Nitrilgruppen unter Verwendung der hierin beschriebenen Katalysatoren.

Verfahren zur Hydrierung von Polymeren, die mindestens eine hydrierbare Einheit aufweisen, sind an sich bekannt. Eine Gruppe von Polymeren, die in der Vergangenheit besonders intensiv als Edukte in Verfahren zur Hydrierung von Polymeren eingesetzt wurden, stellen Nitrilgruppen aufweisende Polymere dar. Diese werden auch im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eingesetzt, wobei die entsprechenden Amingruppen enthaltenden Polymere erhalten werden.

Die bei diesem Verfahren erhaltenen Polymere mit Amingruppen können beispielsweise als Verzweigungsmittel, Vernetzungsmittel oder Komplexbildner eingesetzt werden, wobei als bevorzugte Anwendungsgebiete für derartige Polymere z.B. die Papierherstellung, Waschmittelindustrie, Klebstoffe und Kosmetika zu nennen sind.

Für die Reduktion von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, zu Polymeren, die Amingruppen enthalten, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Systemen beschrieben, wobei neben der Reduktion mit komplexen Metallhydriden, wie sie beispielsweise in den deutschen Patenten DE 1 226 303 und DE 2 905 671 beschrieben sind, auch die Hydrierung mit Wasserstoff zu nennen ist.

Letztere ist wesentlich kostengünstiger und benötigt im Gegensatz zur Reduktion mit komplexen Metallhydriden nur katalytische Mengen einer metallhaltigen Komponente, was sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile mit sich bringt.

Die Hydrierung mit Wasserstoff wurde in der Vergangenheit sowohl homogen katalysiert als auch heterogen katalysiert durchgeführt.

Die homogene Katalyse ist chemisch elegant, doch die Katalysatorabtrennung ist wesentlich aufwendiger als bei der heterogenen Katalyse. Insbesondere bei katalytischen Prozessen an Polymeren ist die Verwendung eines homo-

genen Katalysators nachteilig, da eine destillative Abtrennung des polymeren Produkts vom Katalysator nicht möglich ist. Wenn man das polymere Produkt durch Kristallisation oder Fällung vom homogenen Katalysator abtrennen will, erfordert dies mehrmalige Kristallisation, da Einschlüsse des Katalysators unvermeidbar sind, was zu verlängerten Reaktionsdauern und höheren Kosten führt.

Probleme bei der Katalysatorabtrennung treten bei der heterogen-katalytischen Reaktionsführung nicht auf. Die bislang bekannten heterogen-katalytischen Verfahren zur Hydrierung von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, meist unter Verwendung von Metall-Festbettkatalysatoren nach Raney führen jedoch häufig nur zu unbefriedigenden Umsätzen und Selektivitäten.

So beschreibt die US 2,456,428 die Hydrierung von Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und ähnlichen Polymeren. Nach der Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator muß nicht-umgesetztes Polymer vor der weiteren Aufarbeitung abgetrennt werden. Die dort beschriebene Umsetzung ist demgemäß nicht vollständig verlaufen; die mit diesem Verfahren zu erreichenden Ausbeuten sind schlecht.

Gemäß der US 3,122,526, die die Hydrierung von cyanoethyliertem Polyacrylnitril unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator betrifft, wird ebenfalls eine nur mäßige Ausbeute des korrespondierenden Amins von unter 10% erhalten.

Die US 2,585,583 beschreibt die Hydrierung von Copolymeren aus Butadien und Acrylnitril bzw. Methacrylnitril an Suspensions-Hydrierkatalysatoren. Die US 2,647,146 beschreibt die Hydrierung von Butadien-Oligomeren mit Nitrilendgruppen unter Verwendung eines Gemischs aus zwei Suspensionskatalysatoren (Pd auf Kohle und Ni auf Kieselerde). Gemäß dieser beiden Verfahren müssen jeweils die dort verwendeten Katalysatoren durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen, daß die Hydrierung von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, zu Polymeren, die Amingruppen enthalten, zwar bekannt ist, gute Ausbeuten des Amingruppen enthaltenden Polymers bislang jedoch nur unter Verwendung von Suspensionskatalysatoren erreicht wurden. Diese müssen durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden und können nicht in einem Festbettreaktor eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung von Polymeren, die C-C-Mehrfachbindungen enthalten, in Gegenwart eines Katalysators, der Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Metalle der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Aktivmetalle auf einem porösen Träger enthält.

Polymere mit C-C-Mehrfachbindungen, wie z.B. Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Isopren-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere usw., haben eine große technische Bedeutung, u.a. in den Anwendungsgebieten Lebensmittelverpackung, schlagzähe Werkstoffe, Klebstoffe usw. Die ungesättigten Bereiche machen diese Polymere empfindlich gegenüber thermischem und oxidativem Abbau, so daß diese in der Regel eine geringe Witterungsbeständigkeit aufweisen. Polymere, in denen die vorhandenen C-C-Mehrfachbindungen, wie z.B. C-C-Doppelbindungen, hydriert wurden, zeigen in der Regel eine deutlich höhere Stabilität.

Für diese Hydrierung wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl homogener und heterogener Katalysatoren beschrieben.

Verfahren zur homogenkatalysierten Hydrierung, wie sie beispielsweise in den US Patenten 3,595,295, 3,595,942, 3,700,633 und 3,810,957 beschrieben sind, weisen eine hohe Selektivität bezüglich der Hydrierung von ungesättigten C-C-Bindungen auf, d.h. eventuell vorhandene aromatische Bereiche innerhalb dieser Polymere werden praktisch nicht hydriert. Derartige Verfahren weisen jedoch dahingehend Nachteile auf, daß der in gelöster Form eingesetzte Katalysator nur durch aufwendige Arbeitsstufen vom gewünschten Produkt abgetrennt werden kann, was zu einer unerwünschten Erhöhung der Verfahrenskosten führt.

Bei der heterogenkatalysierten Hydrierung treten die Probleme der Katalysatorabtrennung nicht auf. Im Gegensatz zur homogenkatalysierten Hydrierung weisen Katalysatorsysteme, wie sie z.B. in der US 3,333,024 und der belgischen Patentanmeldung Nr. 871 348 beschrieben sind, eine gegenüber den homogenkatalysierten Hydrierungen deutlich geringere Selektivität auf, d.h. die in den Polymeren eventuell vorhandenen aromatischen Bereiche werden in signifikantem Ausmaß ebenfalls hydriert.

Demgemäß wurden auch schon in der Vergangenheit heterogene Katalysatoren gesucht, die in der Lage sind, selektiv ethylenische Doppelbindungen in Polymeren zu hydrieren.

So beschreibt die GB-A-2 061 961 einen Suspensionskatalysator bestehend aus 5% Rhodium auf Aktivkohle, der für Hydrierungen von Styrol-Butadien-Triblockcopolymeren bis zu einem Molekulargewicht von lediglich 60.000 eingesetzt werden kann.

In der US 4,560,817 wird die Selektivhydrierung von Styrol-Butadien-Copolymeren unter Verwendung eines mit einem Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Alkoxid partiell vergifteten Katalysator beschrieben, wobei das Polymer während der Hydrierung mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Ammoniak oder einem organischen Amin umgesetzt wird. Um eine ausreichende Aktivität zu erreichen, liegen die Hydriertemperaturen im Bereich der Zersetzungstemperatur der eingesetzten Polymeren.

Ein Katalysator, bestehend aus einem makroporösen Trägermaterial, auf das ein Metall der VIII. Nebengruppe des

Periodensystems aufgebracht ist, der zur Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet werden kann, ist in der US 5,110,779 beschrieben. Neunzig Prozent der im Trägermaterial vorhandenen Poren des dort beschriebenen Katalysators besitzen einen Durchmesser von mehr als 100 nm. Das Verhältnis der Oberflächen von Metall zu Träger beträgt dabei 0,07 bis 0,75:1. Dabei wird im Rahmen dieser Patentschrift insbesondere auf die große Oberfläche des Metalls im Verhältnis zum Träger abgehoben, und als überraschend angegeben, da ein derartiger Katalysator noch über eine hohe Aktivität verfügt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, die mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, wie z. B. ein Keton, Aldehyd, eine Carbonsäure oder ein Derivat davon, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag demgemäß in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, wie eingangs definiert, wobei sehr hohe Ausbeuten beziehungsweise nahezu vollständiger Umsatz erreicht werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines derartigen Verfahrens, wobei lediglich ein minimaler Anteil von Nebenprodukten beziehungsweise Zersetzungsprodukten während der Hydrierung anfällt.

Ferner sollte es möglich sein, das Verfahren unter hohen Katalysatorbelastungen und langen Standzeiten mit einer extrem hohen Turn-Over-Zahl durchzuführen, wobei die entsprechenden Hydrierungsprodukte in hoher Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden.

Gelöst werden eine oder mehrere der vorstehenden Aufgaben durch ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung von Polymeren, die C-C-Mehrfachbindungen enthalten, in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, oder

in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Palladium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei die Katalysatoren jeweils dadurch gekennzeichnet sind, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

Die vorstehenden Aufgaben sowie gegebenenfalls weitere Aufgaben werden durch Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, wie sie in den Unteransprüchen beschrieben sind, gelöst. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahren liegt darin, daß sehr gute Ergebnisse bei der Verwendung von lediglich geringen Metallgehalten im Katalysator erzielt werden.

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Verfahren hohe Turn-Over-Zahlen bei hoher Katalysatorbelastung und über lange Katalysatorstandzeiten hinweg auf. Die Katalysatorbelastung ist dabei die Raum/Zeit-Ausbeute des Verfahrens, d.h. die Menge des umgesetzten Edukts pro Zeiteinheit und pro Menge an vorliegendem Katalysator. Standzeit bedeutet die Zeit bzw. die Menge an umgesetztem Edukt, die ein Katalysator verkraftet, ohne seine Eigenschaften einzubüßen und ohne daß sich die Produkteigenschaften signifikant verändern.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die hierin definierten Katalysatoren an sich, d.h. einen Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, oder

einen Katalysators, der als Aktivmetall Palladium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei diese Katalysatoren jeweils dadurch gekennzeichnet sind, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

VERBINDUNGEN

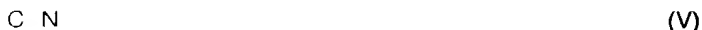
Der Begriff "organische Verbindung", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfaßt alle organischen Verbindungen, die katalytisch umgesetzt werden können, insbesondere solche, die mit Wasserstoff zu behandelnde Gruppen, wie z.B. C-C-Doppel- oder C-C-Dreifach-Bindungen, aufweisen. Er umfaßt sowohl niedermolekulare organische Verbindungen als auch Polymere. "Niedermolekulare organische Verbindungen" sind dabei Verbindungen mit einem Molekulargewicht von unter 500. Der Begriff "Polymer" ist dahingehend definiert, daß er Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als ungefähr 500 bezeichnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators wie hierin definiert, wobei die Umsetzung eine Hydrierung, Dehydrierung, Hydrogenolyse, aminierende Hydrierung oder Dehalogenierung, weiter bevorzugt eine Hydrierung ist.

Dabei können insbesondere organische Verbindungen eingesetzt werden, die eine oder mehrere der folgenden Struktureinheiten aufweisen:



(III)

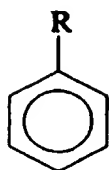


Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, die ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einem aromatischen Kern gebunden ist, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einem aromatischen Kern gebunden ist, einem Keton, einem Aldehyd, einer Carbonsäure oder einem Derivat davon, einer aromatischen Verbindung, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C=N-Gruppe aufweist, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch organische Verbindungen umgesetzt werden, die Einheiten verschiedener Strukturen, wie oben definiert, enthalten, z.B. organische Verbindungen, die sowohl C-C-Mehrfachbindungen als auch Carbonylgruppen aufweisen, da die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, zunächst eine der beiden Gruppen selektiv umzusetzen, vorzugsweise zu hydrieren, d.h. eine Hydrierung dieser Gruppen von ungefähr 90 bis 100% zu erreichen, während zunächst gleichzeitig die anderen Gruppen zu weniger als 25% im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis ungefähr 7% umgesetzt, vorzugsweise hydriert werden. Dabei werden im allgemeinen zunächst die C-C-Mehrfachbindungen und anschließend die C=O-Gruppen umgesetzt bzw. hydriert.

Der Begriff "aromatische Verbindung" bedeutet mindestens eine Hydroxylgruppe an einem aromatischen Kern gebunden ist" bzw. "aromatische Verbindung" bedeutet mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden

ist" steht für alle Verbindungen, die eine Einheit der folgenden Struktur (I) aufweisen:



(I)

wobei R eine Hydroxyl- oder eine Aminogruppe darstellt.

Sofern im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens aromatische Verbindungen eingesetzt werden, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkylrest und/oder -Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, kann je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) das erhaltene Isomerenverhältnis von cis- zu trans-konfigurierten Produkten in einem weiten Bereich variiert werden. Ferner können die erhaltenen Verbindungen ohne weitere Reinigungsschritte weiterverarbeitet werden. Dabei wird die Bildung von Alkylbenzolen praktisch vollständig vermieden.

Wie auch die oben beschriebenen Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, mit hoher Selektivität zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei für die zusätzlich mit einem C_{1-10} -Alkylrest und/oder -Alkoxyrest substituierten Amine bezüglich des Verhältnisses der cis- und trans-Isomeren das oben Gesagte gilt.

Insbesondere wird im Rahmen dieser Ausführungsform die Bildung von Desaminierungsprodukten, wie beispielsweise Cyclohexanen oder teilhydrierten Dimerisierungsprodukten wie Phenylcyclohexylaminen, praktisch vollständig vermieden.

Im einzelnen können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens folgende Verbindungen umgesetzt werden:

Aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und vorzugsweise ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkylrest und/oder Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, umgesetzt, vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei auch Gemische zweier oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden können. Dabei können die aromatischen Verbindungen einkernige oder mehrkernige aromatische Verbindungen sein. Die aromatischen Verbindungen enthalten mindestens eine Hydroxylgruppe, die an einen aromatischen Kern gebunden ist, die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist Phenol. Vorzugsweise weisen die aromatischen Verbindungen eine Hydroxylgruppe pro aromatischem Kern auf. Die aromatischen Verbindungen können an dem aromatischen Kern oder den aromatischen Kernen substituiert sein durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste, vorzugsweise C_{1-10} -Alkyl- und/oder Alkoxyreste, besonders bevorzugt C_{1-10} -Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butylreste; unter den Alkoxyresten sind die C_{1-8} -Alkoxyreste, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, tert.-Butoxy-Reste, bevorzugt. Der aromatische Kern oder die aromatischen Kerne sowie die Alkyl- und Alkoxyreste können gegebenenfalls durch Halogenatome, insbesondere Fluoratome, substituiert sein oder andere geeignete inerte Substituenten aufweisen.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß umsetzbaren, vorzugsweise hydrierbaren Verbindungen mindestens einen, vorzugsweise einen bis vier, insbesondere einen C_{1-10} -Alkylrest auf, der sich vorzugsweise am gleichen aromatischen Kern befindet wie die mindestens eine Hydroxylgruppe. Bevorzugte Verbindungen sind (Mono)alkylphenole, wobei der Alkylrest in o-, m- oder p-Position zur Hydroxylgruppe stehen kann. Insbesondere bevorzugt sind trans-Alkylphenole, auch als 4-Alkylphenole bezeichnet, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist und insbesondere ein tert.-Butylrest ist. Bevorzugt ist 4-tert.-Butylphenol. Erfindungsgemäß verwendbare mehrkernige aromatische Verbindungen sind beispielsweise β -Naphthol und α -Naphthol.

Die aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und vorzugsweise ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C_{1-10} -Alkylrest und/oder Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, können auch mehrere aromatische Kerne aufweisen, die über einen Alkylrest, vorzugsweise eine Methylengruppe verknüpft sind. Die verknüpfende Alkylengruppe, vorzugsweise Methylengruppe, kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, die C_{1-20} -Alkylreste sein können und vorzugsweise C_{1-10} -Alkylreste, besonders bevorzugt sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder tert.-Butylreste, sind.

Dabei kann jeder der aromatischen Kerne mindestens eine Hydroxylgruppe gebunden enthalten. Beispiele solcher

Verbindungen sind Bisphenole, die in 4-Position über einen Alkylrest, vorzugsweise einen Methylenrest, verknüpft sind.

Insbesondere bevorzugt umgesetzt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein mit einem C₁₋₁₀-Alkylrest, vorzugsweise C₁₋₆-Alkylrest, substituiertes Phenol, wobei der Alkylrest gegebenenfalls mit einem aromatischen Rest substituiert ist, oder Gemische zweier oder mehrerer dieser Verbindungen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird p-tert.-Butylphenol, Bis(p-hydroxyphenyl)dimethylmethan oder ein Gemisch davon umgesetzt.

Aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ferner aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, umgesetzt, vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei auch Gemische zweier oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden können. Dabei können die aromatischen Verbindungen einkernige oder mehrkernige aromatische Verbindungen sein. Die aromatischen Verbindungen enthalten mindestens eine Aminogruppe, die an einen aromatischen Kern gebunden ist. Vorzugsweise sind die aromatischen Verbindungen aromatische Amine oder Diamine. Die aromatischen Verbindungen können an dem aromatischen Kern oder den aromatischen Kernen oder an der Aminogruppe substituiert sein durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste, vorzugsweise C₁₋₂₀-Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butylreste; unter den Alkoxyresten sind die C₁₋₈-Alkoxyreste, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, tert.-Butoxy-Reste, bevorzugt. Der aromatische Kern oder die aromatischen Kerne sowie die Alkyl- und Alkoxyreste können gegebenenfalls durch Halogenatome, insbesondere Fluoratome, substituiert sein oder andere geeignete inerte Substituenten aufweisen.

Die aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, kann auch mehrere aromatische Kerne aufweisen, die über eine Alkylengruppe, vorzugsweise eine Methylengruppe, verknüpft sind. Die verknüpfende Alkylengruppe, vorzugsweise Methylengruppe, kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, die C₁₋₂₀-Alkylreste sein können und vorzugsweise C₁₋₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sec.-Butyl- oder tert.-Butylreste, sind.

Die an den aromatischen Kern gebundene Aminogruppe kann ebenfalls durch einen oder zwei der vorstehend beschriebenen Alkylreste substituiert sein.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Anilin, Naphthylamin, Diaminobenzole, Diaminotoluole und Bis-p-aminophenylmethan oder Gemische davon.

C=O-Gruppen enthaltende Verbindungen

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können C = O-Gruppen enthaltende Verbindungen, also insbesondere Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und deren Derivate, wie z.B. Carbonsäureester, Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Verbindungen umgesetzt, insbesondere hydriert werden.

Dabei werden insbesondere Aldehyde und Ketone, vorzugsweise solche mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Valeraldehyd, Caproaldehyd, Heptaldehyd, Phenylacetaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, o-Tolualdehyd, m-Tolualdehyd, p-Tolualdehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd, Aceton, Methylethylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Cyclohexanon, Isophoron, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalacetone, Dibenzalacetone, Benzalacetophenon, Glykolaldehyd, Glyceraldehyd, Glyoxal, 2,3-Butandion, 2,4-Pentandion, 2,5-Hexandion, Terephthalaldehyd, Glutardialdehyd, Diethylketon, Methylvinylketon, Acetylacetone, 2-Ethylhexanal oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

Ferner kommen auch Polyketone, wie z.B. Ethylen/CO-Copolymere zum Einsatz.

Ferner lassen sich Carbonsäuren und Derivate davon umsetzen, wobei solche mit 1 bis 20 C-Atomen bevorzugt sind. Im einzelnen zu nennen sind:

Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Trimethylelessigsäure ("Pivalinsäure"), Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linsäure, Linsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Phenylelessigsäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, o-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure,

Isophthalsäure, Terephthalsäure;

Carbonsäurehalogenide, wie z.B. die Chloride oder Bromide der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Acetylchlorid oder -bromid, Stearylchlorid oder -bromid und Benzoylchlorid oder -bromid, die insbesondere dehalogeniert werden;

Carbonsäureester, wie z.B. die C₁-C₁₀-Alkylester der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Methylformiat, Essigester, Buttersäurebutylester, Terephthalsäuredimethylester, Adipinsäuredimethylester, (Meth)acrylsäuremethylester, Buryrolacton, Caprolacton und Polycarbonsäureester, wie z.B. Polyacryl- und Polymethacrylsäureester und deren Copolymere und Polyester, wie z.B. Polymethylmethacrylat, wobei hier insbesondere Hydrogenolysen, also die Umsetzung von Estern zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen, durchgeführt werden;

Carbonsäureanhydride, wie z.B. die Anhydride der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Carbonsäureamide, wie z.B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Stearamid, Terephthalsäureamid.

Ferner können auch Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder Aminosäuren, wie z.B. Glycin, Alanin, Prolin und Arginin, umgesetzt werden.

Nitrile

Ferner können auch Nitrile umgesetzt werden, vorzugsweise aliphatische und aromatische Mono- und Dinitrile, wie z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Stearinsäurenitril, Isocrotonsäurenitril, 3-Butennitril, Propinnitril, 3-Butinnitril, 2,3-Butadiennitril, 2,4-Pentadiennitril, 3-Hexen-1,6-dinitril, Chloracetonitril, Trichloracetonitril, Milchsäurenitril, Phenol-Acetonitril, 2-Chlorbenzonitril, 2,6-Dichlorbenzonitril, Isophthalsäuredinitril und Terephthalsäuredinitril, insbesondere von aliphatischen α,ω -Dinitrilen, wie z.B. Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril, Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril, oder Aminonitrilen, wie z.B. 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminoheptansäurenitril, 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Aminooctansäurenitril.

Ferner lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende Umsetzungen durchführen:

die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Toluolen, Xylole, Naphthalinen sowie substituierten Derivaten davon, zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen; die Hydrierung von Alkenen oder Alkinen, wie z.B. Ethylen, Propylen, 1-, 2-Buten, 1-, 2-, 3- und 4-Octen, Butadien und Hexatrien zu den entsprechenden Alkanen; die Hydrierung von Nitroalkanen, wie z.B. Nitroethan, Nitromethan, Nitropropan und 1,1-Dinitroethan zu den entsprechenden Aminen;

die Hydrierung von Iminen, wie z.B. Chinonimininen, Ketimininen, Ketenimininen oder aliphatischen Iminen, wie z.B. Propanimin, Hexanimin; die Dehalogenierung von Halogenatomen enthaltenden organischen Verbindungen, insbesondere von aromatischen halogenhaltigen Verbindungen, wie z.B. Chlor- und Brombenzol, Brom- und Chlortoluolen sowie Chlor- und Bromxylole, wobei dort auch jeweils mit mehreren Halogenatomen substituierte Verbindungen eingesetzt werden können; die aminierende Hydrierung von z.B. Alkoholen, wie z.B. Vinylalkohol.

Ferner lassen sich Oxime mit dem erfindungsgemäßen Verfahren umsetzen oder sekundäre Amine aus Ketonen und primären Aminen herstellen.

Polymere

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch für Hydrierungen, Dehydrierungen, Hydrogenolysen, aminierende Hydrierungen und Dehalogenierungen von großen Molekülen, vorzugsweise von Polymeren, verwendet werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Umsetzung eines Polymers, das mindestens eine katalytisch umsetzbare Gruppe aufweist, in Gegenwart der oben beschriebenen Katalysatoren, wobei die Hydrierung von C=O-Gruppen aufweisenden Polymeren, wie z.B. Polyester von Dicarbonsäuren, ungesättigten Monocarbonsäuren, wie z.B. Poly(meth)acrylaten, Olefin/CO-Copolymeren oder Polyketonen, die Hydrierung von Nitrilgruppen aufweisenden Polymeren, wie z.B. Styrol-Butadien-Copolymeren, Acrylnitril-Copolymeren, die aminierende Hydrierung von Polyvinylalkoholen und Polyketonen, sowie die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen aufweisenden Polymeren bevorzugt ist.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung eines Polymers, das mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, eines Polymers, das mindestens eine C=N-Gruppe aufweist oder eines Polymers, das minde-

stens eine C-C-Mehrfachbindung aufweist, in Gegenwart des oben genannten Katalysators.

Der Begriff "Polymer, das mindestens eine katalytisch umsetzbare Einheit aufweist" steht für alle Polymere, die derartige Einheiten aufweisen, insbesondere für Polymere, die Einheiten der folgenden Strukturen (I) bis (VIII), wie oben bezüglich der monomeren Verbindungen definiert, oder ein Halogenatom aufweisen. Dabei ist es selbstverständlich, daß die hier in Rede stehenden Polymere die jeweilige Einheit mindestens einmal enthalten und sich auch innerhalb des erfindungsgemäß umgesetzten Polymers eine oder mehrere Einheiten von zwei oder mehr der Strukturen (I) bis (VIII) befinden können.

Das mittlere Molekulargewicht der im erfindungsgemäßen Verfahren umzusetzenden Polymere beträgt im allgemeinen ungefähr 500 bis ungefähr 500.000, vorzugsweise ungefähr 1.000 bis ungefähr 100.000 und weiter bevorzugt ungefähr 1.000 bis ungefähr 50.000, es können jedoch auch Polymere mit höherem Molekulargewicht bis hin zu einer oder mehreren Millionen umgesetzt werden. Sofern Polymere, die mindestens eine C-C-Mehrfachbindung enthalten, d.h. Polymere, die wiederkehrende Einheiten der oben definierten Strukturen (I) und (II) aufweisen, umgesetzt werden, besitzen diese im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichts von ungefähr 5.000 bis ungefähr 1.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 500.000 und weiter bevorzugt 150.000 bis 500.000.

Vorzugsweise werden olefinische Doppelbindungen enthaltende Polymere eingesetzt, wobei weiter bevorzugt Dien-Einheiten enthaltende Polymere und vinylaromatische und Dien-Einheiten aufweisende Copolymere eingesetzt werden. Bei dieser Umsetzung kann neben dem Ruthenium als Aktivmetall aufweisenden Katalysator auch der Palladium als Aktivmetall aufweisende Katalysator eingesetzt werden, während die übrigen hierin beschriebenen Umsetzungen vorzugsweise mit dem Ruthenium als Aktivmetall aufweisenden Katalysator durchgeführt werden. Dabei ist jeweils zu beachten, daß neben Ru bzw. Pd auch die hierin definierten Metalle der I., VII. oder VIII. Nebengruppe, die selbstverständlich verschieden von Ru bzw. Pd sind, verwendet werden können.

Gebräuchliche Dien-Einheiten schließen alle herkömmlichen mehrfach ungesättigten Monomere mit drei bis zwölf Kohlenstoffatomen ein, wobei Butadien bevorzugt ist.

Sofern Copolymere hydriert werden sollen, können diese eine statistische, blockartige oder kegelförmige ("tapered") Verteilung der wiederkehrenden Einheiten aufweisen.

Aromatische Monomere, die im Rahmen der erfindungsgemäß zu hydrierenden Polymeren enthalten sein können, schließen mono- und polyvinylsubstituierte aromatische Verbindungen ein, wobei Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Divinylbenzol vorzugsweise eingesetzt werden. Darüber hinaus können auch Mischungen von vinylaromatischen und/oder Diolefin-Monomeren, gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen olefinischen Monomeren, in den zu hydrierenden Polymeren vorhanden sein.

Als Beispiele für im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens umsetzbare, vorzugsweise hydrierbare Polymere sind die folgenden zu nennen:

Polymere mit C—C-Doppelbindungen, wie z.B. Polybutadiene, wie z.B. Poly(2,3-dimethylbutadien), Polyisopren, Polyacetylene und Polycyclopenta- und -hexadiene; Polymere mit C—C-Dreifachbindungen, wie z.B. Polydiacetylene; Polymere mit aromatischen Gruppen, wie z.B. Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere und Styrol-Acrylnitril-Copolymere; Polymere mit C—N-Dreifachbindungen, wie z.B. Polyacrylnitril, Polyacrylnitril-Copolymere mit z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat oder (Meth)acrylsäureestern oder Gemischen aus zwei oder mehr davon als Comonomere; Polymere mit C—O-Doppelbindungen, wie z.B. Polyester, Polyacrylamide, Polyacrylsäuren, Polyharnstoffe und Polyketone; Polymere mit C—S-Doppelbindungen, wie z.B. Polysulfone und Polyethersulfone; halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid; sowie Nitrogruppen enthaltende Polymere, die durch Nitrierung von z.B. Polyolefinen durch polymeranaloge Umsetzung erhalten werden können.

Weitere Beispiele für im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzte Polymere schließen Polyisopren, Polybutadien, Ethylen/CO-Copolymere, Propylen/CO-Copolymere, Polymethyl(meth)acrylat, Polyterephthalate, Polyadipate, Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Isopren-Styrol-Triblockcopolymere, Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymere und Styrol-Butadien-Styrol-Sternblock-Copolymere ein.

Im allgemeinen findet eine vollständige Umsetzung der eingesetzten Edukte statt. Die Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß durch geeignete Wahl von Temperatur, z.B. H_2 -Druck und H_2 -Menge lediglich eine Art von z.B. hydrierbaren Gruppen hydriert wird, während die andere Art von hydrierbaren Gruppen nicht hydriert wird.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren, die Einheiten verschiedener Strukturen, wie oben definiert, enthalten, z.B. Polymere, die sowohl C-C-Mehrfachbindungen als auch C=O-Gruppen und/oder C=N-Gruppen aufweisen, da die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, zunächst die C-C-Mehrfachbindungen selektiv umzusetzen, d.h. eine Umsetzung dieser Gruppen von ungefähr 90 bis 100% zu erreichen, während zunächst gleichzeitig die C=O-

und/oder C=N-Gruppen zu weniger als 25% und im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis ungefähr 7% umgesetzt, z.B. hydriert werden.

Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut zur Hydrierung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht, die sowohl C-C-Mehrfachbindungen als auch aromatische Gruppen aufweisen, da die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, eine Hydrierung der C-C-Mehrfachbindungen, z.B. ethylenisch ungesättigter Bereiche, von ungefähr 90 bis 100% zu erreichen, während gleichzeitig die aromatischen Bereiche zu weniger als 25% und im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis ungefähr 7% hydriert werden.

Nach Beendigung der Umsetzung der in den Polymeren vorhandenen C-C-Mehrfachbindungen ist es selbstverständlich möglich, durch weitere Zufuhr von Wasserstoff auch die restlichen, im Polymer vorhandenen ungesättigten Gruppen, wie z.B. C=O-Gruppen, nahezu quantitativ umzusetzen, z.B. zu hydrieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl für bereits isolierte als auch für lebende Polymere eingesetzt werden.

Katalysatoren

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren können technisch hergestellt werden durch Auftragen von Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie Ruthenium- oder Palladiumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Ruthenium- oder Palladiumsalze zur Herstellung der Ruthenium- bzw. Palladiumsalzlösungen wie auch als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorkomplexe, Nitritkomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

Bei Katalysatoren, die neben Ruthenium oder Palladium noch weitere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Rutheniumsalz-, Palladiumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend getrocknet, wobei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C bevorzugt sind. Wahlweise können diese Träger bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise 350°C bis 450°C calciniert werden. Anschließend werden die beschichteten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen 30°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 450°C aktiviert. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Werden auf die Träger neben Ruthenium oder Palladium noch ein oder mehrere andere(s) Metall(e) der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösung aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

Werden neben Ruthenium oder Palladium ein oder mehrere weitere(s) Metall(e) der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf den Träger aufgebracht, so werden vorzugsweise Platin, Kupfer, Rhenium, Cobalt, Nickel oder deren Gemische verwendet.

Die Ruthenium-, Palladium- bzw. Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den/die Träger aufgebracht, daß der Gehalt an Aktivmetall 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Ruthenium und Palladium und gegebenenfalls anderem Metall oder anderen Metallen der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf den Träger aufgebracht, vorliegen.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren gemessen, wie es in J. LeMaitre et al., "Characterization of Heterologous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310 - 324, beschrieben ist.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

TRÄGER

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen. Dabei bezeichnet der Begriff "Makroporen" Poren, deren Durchmesser 50 nm übersteigt,

und der Begriff "Mesoporen" bezeichnet Poren mit einem mittleren Durchmesser zwischen ungefähr 2,0 nm und ungefähr 50 nm, wie sich aus der Definition in *Pure Applied Chem.* 45, S. 71ff, insbesondere S. 79 (1976) ergibt.

Dabei weisen die erfindungsgemäß verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf, der gemäß ungefähr 10 bis ungefähr 50%, vorzugsweise ungefähr 15 bis ungefähr 50%, weiter bevorzugt 15 bis 45% und insbesondere 30 bis 40% des Porenvolumens von Makroporen mit Porendurchmesser im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 90%, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 85%, weiter bevorzugt ungefähr 55 bis ungefähr 85% und insbesondere ungefähr 60 bis ungefähr 70% des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Porendurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m²/g und insbesondere ungefähr 200 bis ungefähr 250 m²/g des Trägers.

Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser und der Größenverteilung erfolgt durch Hg-Porosymmetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien, d.h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren zeigen eine hohe Reaktivität (hohe Turn-Over-Zahl), Selektivität und Standzeit. Unter Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren werden in der Hydrierung die Hydrierungsprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen, wobei eine nachfolgende Reinigung überflüssig ist. Der Umsatz ist praktisch quantitativ. Das erhaltene Hydrierungsprodukt kann in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung somit direkt einer Weiterverarbeitung zugeführt werden, ohne gereinigt werden zu müssen.

Bei der Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, werden insbesondere bei der Hydrierung von 4-Alkyl- oder 4-Alkoxy-substituierten Phenolen, wie sie vorstehend beschrieben sind, überwiegend trans-cycloaliphatische Verbindungen erhalten. Der Anteil an trans-cycloaliphatischen Verbindungen beträgt dabei gemäß einer Ausführungsform der Erfindung mindestens 60 %, vorzugsweise mindestens 65 %. Der Umsatz ist praktisch quantitativ, der Restaromatanteil liegt vorzugsweise unter 0,01 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Produktmenge. Das erhaltene Hydrierungsprodukt kann in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung somit direkt einer Weiterverarbeitung zugeführt werden, ohne gereinigt werden zu müssen.

Lösungs- oder Verdünnungsmittel

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, unter Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die Umsetzung in Lösung durchzuführen.

Es kann auch die Schmelze eines Polymers direkt umgesetzt werden.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch geringe Mengen an Wasser enthalten.

Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweist.

Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Ammoniak und Mono- oder Dialkylamine, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propylamin oder die entsprechenden Dialkylamine.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

In beiden obigen Ausführungsformen ist die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 Gew.-%igen Lösung der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung führen.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, dieses Verfahrens gebildete Produkt als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In diesem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produktes den umzusetzenden, vorzugsweise zu hydrierenden, Verbindungen beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, vorgesehenen aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise die 1 bis 30-fache, besonders bevorzugt die 5 bis 20-fache, insbesondere die 5 bis 10-fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

Auch für die anderen erfindungsgemäß umsetzbaren Verbindungen gilt das oben Gesagte, wobei auch dort keine Beschränkungen bezüglich der Lösungs- und Verdünnungsmittel bestehen.

Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Heptan, Octan, Toluol, Xylol usw., und geradkettige oder cyclische Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Dibutylether, Methyl-tert.-Butylether usw., Ketone, wie z.B. Methylethylketon und Aceton, Ester, wie z.B. Ethylacetat, oder Amide, wie z.B. DMF und N-Methylpyrrolidon.

Vorzugsweise werden Cyclohexan, Toluol oder THF eingesetzt. Gemische dieser und anderer Lösungs- und Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

Sofern das Polymer durch Lösungspolymerisation erhalten wurde, kann die das Polymer enthaltende resultierende Lösung direkt zur Umsetzung im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 1 bis 70-%igen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%igen, Lösung, des zur Umsetzung vorgesehenen Polymers führen.

Umsetzung

Nachfolgend wird die Umsetzung am Beispiel einer Hydrierung beschrieben, wobei - sofern eine Dehydrierung oder eine Oxidation durchgeführt werden soll - anstelle von Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen gasförmige Kohlenwasserstoffe bzw. sauerstoffhaltige Gase unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen verwendet werden können.

Die Hydrierung wird bei geeigneten Drücken und Temperaturen durchgeführt. Bevorzugt sind Drücke oberhalb von ungefähr 2×10^6 Pa, vorzugsweise oberhalb von ungefähr 5×10^6 Pa, insbesondere von ungefähr 1×10^7 bis ungefähr 3×10^7 Pa. Bevorzugte Temperaturen liegen in einem Bereich von ungefähr 30 bis ungefähr 250°C, vorzugsweise von ungefähr 100 bis ungefähr 220°C und insbesondere bei ungefähr 150°C bis ungefähr 200°C.

Das Hydrierungsverfahren kann kontinuierlich oder in Art eines Batch-Verfahrens durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Verfahren kann dabei ein Teil des den Reaktor verlassenden Hydrierungsproduktes dem Reaktorzulauf vor dem Reaktor zugeführt werden. Dabei wird eine solche Menge des den Reaktor verlassenden Hydrierungsproduktes als Lösungsmittel rückgeführt, daß die im Unterabschnitt "Lösungs- und Verdünnungsmittel" genannten Mengenverhältnisse erreicht werden. Die verbleibende Menge an Hydrierungsprodukt wird abgezogen.

Bei kontinuierlicher Prozeßführung beträgt die Menge der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung bzw. Verbindungen vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformierabgase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Je nach Reaktionsbedingungen kann bei den zusätzlich durch mindestens einen ggf. substituierten C_{1-10} - und/oder -Alkoxyrest substituierten Phenolen und Aminen je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) das erhaltene Isomerenverhältnis von cis- zu trans-konfigurierten Produkten in einem weiten Bereich variiert werden.

Sofern eine aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, mittels des erfindungsgemäßen Katalysators hydriert werden soll, kann die Hydrierung auch in Gegenwart von Ammoniak oder Dialkylaminen, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin oder Dimethylamin, Diethylamin oder Dipropylamin durchgeführt werden. Dabei werden geeignete Mengen an Ammoniak oder Mono- oder Dialkylamin

eingesetzt, die vorzugsweise bei ungefähr 0,5 bis ungefähr 50 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt bei ungefähr 1 bis ungefähr 20 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung oder Verbindungen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden wasserfreier Ammoniak oder wasserfreie Amine eingesetzt.

Für Oxidationen wird im allgemeinen Luft oder reiner Sauerstoff verwendet. Für Dehydrierungen werden die üblicherweise verwendeten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan bzw. Erdgas, eingesetzt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei sich Beispiele 1 bis 4 auf die Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, beziehen. Beispiele 5 bis 7 beziehen sich auf die Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Beispiele 8 bis 12 beziehen sich auf die Umsetzung von C=O-Gruppen enthaltende Verbindungen, Beispiele 13 bis 16 betreffen die Umsetzung von Polymeren.

BEISPIELE

Herstellung des Katalysators 1

Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET-Oberfläche von 238 m²/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33% des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamt Porenvolumens) der Poren des Trägers wiesen einen Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

Beispiel 1

Es wurde eine 50 Gew.-%ige Lösung von p-tert.-Butylphenol in THF hergestellt. Anschließend wurden 2500 g/h dieser Lösung mit Wasserstoff bei 180°C und einem Gesamtdruck von $2,6 \cdot 10^7$ Pa durch einen Durchflußreaktor, der mit 3,2 l des Ru-Katalysators 1 gefüllt war, geleitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 99,9% cis,trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

Beispiel 2

Die Hydrierung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch 3500 g der 50 Gew.-%igen p-tert.-Butylphenol-Lösung in THF bei 200°C durch den Reaktor geleitet wurden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 99,8% cis,trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

Beispiel 3

Die Hydrierung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben durchgeführt, es wurde jedoch eine 50 Gew.-%ige Lösung von p-tert.-Butylphenol in i-Butanol eingesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 67,5% trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- 32,4% cis-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

Beispiel 4

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 50 Gew.-% Bisphenol A in THF und 500 ml des Katalysators aus Beispiel 1 in einen Katalysatorkorb gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 150°C und 2×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz mm gewünschten cycloaliphatischen Diol-Isomerengemisch war quantitativ, und der Restaromatengehalt betrug weniger als 0,01%.

Beispiel 5

1,2 l des wie oben beschrieben hergestellten Katalysators 1 wurden in einen elektrisch beheizbaren Durchflußreaktor eingefüllt. Anschließend wurde ohne vorhergehende Aktivierung bei 2×10^7 Pa und 160°C mit der Hydrierung von Anilin begonnen. Die Hydrierung wurde kontinuierlich in Sumpffahrweise ausgeführt, wobei ein Teil des Hydrierungsaustrags über eine Umlaufpumpe rückgeführt und dem Einsatzstoff vor dem Reaktor zugemischt wurde. Bezogen auf die Menge an Anilin wurde so die zehnfache Menge an Hydrierungsprodukt als Lösungsmittel zugesetzt. Am Kopf des Abscheiders wurden 500 bis 600 l H₂/h entspannt. Die kontinuierlich dem Reaktor zugeführte Anilinmenge entsprach einer Katalysatorbelastung von 0,6 kg/l x h.

In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur (°C)	CHA ¹⁾ (%)	DCHA ²⁾ (%)	Anilin (%)	Cyclohexan + Cyclohexen (%)
160	99,1	0,45	0,10	0,04
180	97,0	2,75	0,06	0,06
200	95,9	3,9	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin;

²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

Beispiel 6

Die Hydrierung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch zusätzlich kontinuierlich wasserfreier Ammoniak eindosiert wurde.

Bezogen auf 100 Gew.-% an Anilin wurden 10 Gewichtsteile Ammoniak zugesetzt. In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur (°C)	CHA ¹⁾ (%)	DCHA ²⁾ (%)	Anilin (%)	Cyclohexan + Cyclohexen (%)
180	99,3	0,08	-	0,07
200	98,4	0,8	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin;

²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

Beispiel 7

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 50 Gew.-% Toluylendiamin(2,4-;2,6-Diaminotoluol-Isomerengemisch) in THF und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 150°C und 2×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten cycloaliphatischen Diamin-Isomerengemisch war quantitativ, und der Restaromatengehalt war geringer als 0,01%.

Beispiel 8

In einem Rohrreaktor (l = 2500 mm, Ø = 45 mm) wurden 3 l Katalysator 1 eingebracht, der Reaktor mit n-Butanol

gefüllt und bei $3 \cdot 10^6$ Pa (30 bar) Wasserstoffdruck auf 180 °C aufgeheizt. Anschließend wurde bei einer Umlaufmenge von 50 l/h kontinuierlich eine Menge von 1 kg/h n-Butyraldehyd in den Reaktor gefahren. Der erhaltene Reaktionsaustrag war farblos und frei von Ruthenium.

Die gaschromatographische Auswertung ergab einen Umsatz von 99,4% und eine Selektivität bezüglich n-Butanol von 99,7%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge von n-Butyraldehyd.

Beispiel 9

In einen 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 sowie 700 g eines Ethylen/CO-Copolymeren ($M_w = 5.000$, CO-Gehalt 35%), gelöst in 1.300 g THF, eingefüllt.

Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 5 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten Polyalkohol lag bei 93%, bezogen auf die eingesetzte Menge des Copolymeren.

Beispiel 10

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 eingesetzt und 2.000 g Benzaldehyd eingefüllt. Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 10 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten Cyclohexylmethanol lag bei 100% bei einer Selektivität von 96,2%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Benzaldehyd.

Beispiel 11

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 eingesetzt und 2.000 g 2-Ethylhexanal eingefüllt. Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 10 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten 2-Ethylhexanol lag bei 100% bei einer Selektivität von 97,2%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an 2-Ethylhexanal.

Beispiel 12

In einem 0,3 l-Rührautoklaven wurden 100 ml Adipinsäuredimethylester in Gegenwart des Katalysators 1 umgesetzt. Der Ansatz wurde 12 h lang bei einem Wasserstoffdruck von $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) und einer Temperatur von 220 °C gerührt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages ergab einen Umsatz von 98% und eine Hexandiol-Ausbeute von 91%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Adipinsäuredimethylester.

Herstellung des Katalysators 2

Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET-Oberfläche von 238 m²/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäßrigen Palladium-(II)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33% des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamt Porenvolumens) der Poren des Trägers wiesen einen Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

Anschließend wurde der mit der Palladium-(II)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Palladium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

Beispiel 13

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 25 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymeren mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 300.000 in Cyclohexan und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators 1 (0,5 Gew.-% Ru/Al₂O₃, Verhältnis Metalloberfläche zu Trägeroberfläche 0,001) gegeben.

Anschließend wurde diskontinuierlich bei 100°C und 1×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Hydrierungsgehalt des erhaltenen Polymers im Butadienanteil betrug 95%, der Aromatengehalt entsprach dem des Einsatzpolymers. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

Beispiel 14

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 50 Gew.-% Polybutadien mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 6000 in Cyclohexan und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators 1 gegeben.

Anschließend wurde diskontinuierlich bei 100°C und 1×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten gesättigten Polymer war quantitativ. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

Beispiel 15

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 25 Gew.-% Acrylnitril-Butadien-Copolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 30.000 in Tetrahydrofuran und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators 1 gegeben.

Anschließend wurde diskontinuierlich bei 180°C und 1×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Hydrierungsgehalt des gewünschten Polymers im Butadienanteil betrug 92%. Der Nitrilgehalt des erhaltenen Polymers entsprach zu 85% dem des eingesetzten Polymers. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

Beispiel 16

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 25 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymers mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 300.000 in Cyclohexan und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators 2 (0,5% Pd/Al₂O₃) gegeben.

Anschließend wurde diskontinuierlich bei 100°C und 1×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten teilgesättigten Polymer betrug 97%. Der Aromatengehalt entsprach zu 94% dem des eingesetzten Polymers. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.
- Verfahren zur Umsetzung eines Polymers, das mindestens eine C-C-Mehrfachbindungen enthält, in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, oder in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Palladium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei die oben definierten Katalysatoren jeweils dadurch gekennzeichnet sind, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine BET-Oberfläche von 50 bis 500 m²/g aufweist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen Metalloberfläche und der Trägeroberfläche, gemessen nach BET, im Bereich 0,0005 bis 0,3 liegt.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems Platin, Kupfer, Rhenium, Cobalt, Nickel oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch

aus zwei oder mehr davon ist.

- 5
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung eine Hydrierung, Dehydrierung, Hydrogenolyse, aminierende Hydrierung oder Dehalogenierung ist.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einer aromatischen Verbindung in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einem Keton, einem Aldehyd, einer Carbonsäure oder einem Derivat davon, einem Polymer, das mindestens eine C-O-Doppelbindung aufweist, einem Polymer das mindestens eine C-N-Dreifachbindung aufweist, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.
- 15
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
- 20
10. Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, oder Katalysators, der als Aktivmetall Palladium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei diese Katalysatoren jeweils dadurch gekennzeichnet sind, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 814 098 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 8/04**

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(21) Anmeldenummer: **97109943.7**

(22) Anmeldetag: **18.06.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **19.06.1996 DE 19624485**
21.06.1996 DE 19624835

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Rühl, Thomas, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
- Breitscheidel, Boris, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
- Henkelmann, Jochen, Dr.
68165 Mannheim (DE)
- Henne, Andreas, Dr.
67433 Neustadt (DE)

- Lebkücher, Rolf, Dr.
68165 Mannheim (DE)
- Knoll, Konrad, Dr.
67069 Ludwigshafen (DE)
- Weiguny, Sabine, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
- Nägele, Paul
67166 Otterstadt (DE)
- Gausepohl, Hermann, Dr.
67112 Mutterstadt (DE)
- Niessner, Norbert, Dr.
67159 Friedelsheim (DE)

(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines geträgerten Rutheniumkatalysators**

(57) Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert, sowie den Katalysator an sich.

EP 0 814 098 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 9943

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 653 243 A (BASF AG) 17. Mai 1995 (1995-05-17) * Seite 2, Zeile 43 - Seite 3, Zeile 5 * * Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 8 * * Seite 4, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 26; Ansprüche 1-9; Beispiele 1,2 *	1-10	C08F8/04 C07C29/20 C08C19/02
Y	FR 2 344 576 A (LABOFINA S.A.) 14. Oktober 1977 (1977-10-14) * Seite 2, Zeile 21 - Zeile 40; Ansprüche 1-8 *	1-10	
Y	DE 32 27 650 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 17. März 1983 (1983-03-17) * Seite 3, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 3; Ansprüche 1-4 *	1-10	
Y	WO 95 25131 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 21. September 1995 (1995-09-21) * Ansprüche 1-8 *	1-10	
D,Y	DE 28 45 615 A (JOHNSON, MATTHEY & CO., LTD.) 26. April 1979 (1979-04-26) * Seite 5, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 3 * * Seite 7, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 1 * * Seite 8, Absatz 4 - Seite 9, Absatz 1; Ansprüche 1-8 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08F C07C C08C
D,A	EP 0 378 104 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 18. Juli 1990 (1990-07-18) * Seite 3, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 45 * * Seite 5, Zeile 27 - Zeile 31; Ansprüche 1-10 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. September 1999	Prüfer PERMENTIER, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 10 9943

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 653243 A	17-05-1995	DE 4339138 A	18-05-1995
		CA 2135733 A	17-05-1995
		CN 1111251 A	08-11-1995
		US 5516851 A	14-05-1996
FR 2344576 A	14-10-1977	LU 74570 A	27-09-1977
		BE 851597 A	16-06-1977
		CA 1095091 A	03-02-1981
		CA 1113969 A	08-12-1981
		DE 2706552 A	22-09-1977
		GB 1513852 A	14-06-1978
		IT 1072646 B	10-04-1985
		JP 52111992 A	20-09-1977
		US 4101599 A	18-07-1978
DE 3227650 A	17-03-1983	JP 1378132 C	08-05-1987
		JP 58017103 A	01-02-1983
		JP 61041922 B	18-09-1986
		CA 1216397 A	06-01-1987
		US 4452951 A	05-06-1984
WO 9525131 A	21-09-1995	US 5565092 A	15-10-1996
		US 5552363 A	03-09-1996
DE 2845615 A	26-04-1979	BE 871348 A	15-02-1979
		GB 2011911 A,B	18-07-1979
		GB 2087403 A,B	26-05-1982
		JP 54077689 A	21-06-1979
		NL 7810461 A	24-04-1979
EP 378104 A	18-07-1990	US 5028665 A	02-07-1991
		AT 111110 T	15-09-1994
		CA 2007317 A	09-07-1990
		DE 69012151 D	13-10-1994
		JP 2265647 A	30-10-1990
		US 5110779 A	05-05-1992

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)